

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-228820

(43)Date of publication of application : 24.08.1999

(51)Int.Cl. C08L 79/04

C08J 5/18

C08K 3/10

D01F 6/74

(21)Application number : 10-037582 (71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 19.02.1998 (72)Inventor : ABE YUKIHIRO
KUBOTA FUYUHIKO

(54) POLYBENZAZOLE COMPOSITION, FIBER AND FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition with slight oxidative deterioration when exposed to sunlight, and useful for fibers and films by including a specific compound in a polybenzazole.

SOLUTION: This composition is obtained by incorporating (A) a polybenzazole with (B) metallic copper and/or a copper compound wherein, preferably, the component B is included in the form of metallic copper or copper ion at 0.01-10 wt.%, based on the component A. For example, it is preferable that, as the component A, e.g. polybenzoxazole is used and, as the component B, e.g. copper, cuprous chloride (I), cuprous iodide (I) or cuprous oxalate (I) is used. Also, it is preferable that the polybenzazole is polymerized in an acidic solvent, such as a mineral acid, particularly, polyphosphoric acid, and then, the component B is mixed in the resultant polybenzazole dope.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The polybenzazole constituent characterized by metal copper and/or a copper compound containing in polybenzazole.

[Claim 2] The polybenzazole constituent according to claim 1 which metal copper and/or a copper compound contain 0.01 to 10% of the weight as metal copper or a copper ion to polybenzazole.

[Claim 3] Polybenzazole fiber obtained from a polybenzazole constituent according to claim 1.

[Claim 4] The polybenzazole film obtained from a polybenzazole constituent according to claim 1.

[Translation done.]

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the fiber and the film which are obtained from the light-fast polybenzazole constituent which makes polybenzazole come to contain the illuminant-proof which gives the lightfastness which was excellent to polybenzazole, and thermal resistance, and this illuminant-proof, and this polybenzazole constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art] The fiber which consists of a polymer (henceforth polybenzazole) of the poly benzooxazole, polybenzimidazole, or polybenzothiazole as a high heatproof and high powerful fiber is known recently, and they extrude for example, a polymer solution from a spinneret, extend a dope filament in an air gap, after extending it further depending on the case, they wash it with water, and the approach of acquiring by drying after that is adopted.

[0003] Usually, even if the fiber which has not received the physical damage is exposed to sunlight, although it pulls and a powerful fall is not produced, when the serious polybenzazole fiber which received the physical damage is exposed to oxygen or sunlight, it has the inclination for the tensile strength to fall. There are some which are called the kink band produced when bending or shearing force of fiber in weaving, the process edited by **, etc. is received in a physical damage. A kink band is observable by one 200 times the scale factor of this as black stripes under a microscope. When processing fiber into various kinds of products through weaving and the process edited by **, it is very difficult to avoid a damage. With a film, it becomes easy to produce a crack.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, even when a damage is received, in order that polybenzazole fiber with the small powerful fall by sunlight exposure may be desired and, as for this invention, this powerful fall may obtain small polybenzazole, let

it be a technical problem to obtain polybenzazole with little oxidation degradation at the time of sunlight exposure.

[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete this invention at last, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to solve the above-mentioned technical problem. That is, this invention is the fiber and the film which are obtained from the polybenzazole constituent and this constituent which are characterized by metal copper (henceforth copper) and/or a copper compound containing in polybenzazole.

[0006] As an example of the copper blended in this invention, or a copper compound Copper, a copper(I) chloride, copper iodide (I), SHUU-ized copper (I), a copper(II) chloride, Copper iodide (II), SHUU-ized copper (II), thiocyanogen-ized copper (II), Copper acetate (II), bis(acetylacetonate) copper (II), ammonium-chloride copper (II), Copper carbonate (II), the cupric citrate (II), cyclohexyl butanoic acid copper, diphosphoric acid copper, Copper fluoride (II), formic-acid copper (II), cupric gluconate (II), copper naphthenate (II), copper oleate (II), oxalic acid copper (II), phthalic-acid copper (II), a copper phthalocyanine blue, etc. are mentioned. A desirable univalent copper compound is used especially. Moreover, there may also be concomitant use with one or two compounds or more of these copper compounds. The content to the polybenzazole of said copper or a copper compound has 0.1 - 3 especially preferably desirable % of the weight 0.05 to 5% of the weight 0.01 to 10% of the weight as copper or a copper ion. Of course, this invention technical contents are not limited to these.

[0007] The polybenzazole in this invention means the polymer more than a kind chosen from the poly benzooxazole (it is called Following PBO), polybenzothiazole (it is called Following PBT), or polybenzimidazole (it is called Following PBI). In this invention, PBO needs to say the polymer containing the oxazole ring combined with the aromatic series radical, and the aromatic series radical does not necessarily need to be the benzene ring. Furthermore, the polymer which PBO becomes from the unit of two or more oxazole rings combined with Pori (phenylene benzoscrew oxazole) or an aromatic series radical is contained widely. The same view is applied also to PBT or PBI. moreover, PBO and PBT -- and -- or the mixture of two or the polybenzazole polymers beyond it, such as a block of the mixture of PBI, and PBO, PBT and PBI or a random copolymer, a copolymer, and block polymer are also contained. Preferably, polybenzazole is a rye OTORO pick liquid crystal polymer (liquid crystal is formed by specific concentration among a mineral acid), and its poly benzooxazole is desirable in this invention.

[0008] A polybenzazole dope is the acid solvent solution of polybenzazole, and it can prepare easily by carrying out the polymerization of the polymer in an acid solvent. It is a mineral acid preferably as a solvent, for example, although there is a sulfuric acid, methanesulfonic acid, or polyphosphoric acid, it is polyphosphoric acid most preferably. The polymer concentration in a dope is 6 – 16% preferably 5 to 20%.

[0009] Polybenzazole fiber extrudes a polybenzazole dope from a spinneret, and is formed. a polybenzazole film -- a polybenzazole dope -- after pressing and one shaft -- or biaxial stretching is carried out and it is formed. the random of PBO, PBT, or PBO and PBT -- sequential or a block copolymer for example, Wolfe ** -- U.S. Pat. No. 4,533,693 (1985, 8, 6) -- Evers U.S. Pat. No. 4,359,567 (1982, 11, 16), Tsai's and others U.S. Pat. No. 4,578,432 (1986, 3, 25), 11 Ency.Poly.Sci. "Eng. & Polybenzothiazoles and Polybenzoxazoles " 601 () [J.Wiley & Sons] 1988 -- or -- W.W.Adams and others "The It is indicated by Materials Science and Engineering of Rigid-Rod Polymers" (Materials Research Society) etc. It is thought that polybenzazole is an upright chain and semi- upright chain or flexibility.

[0010] In this invention, a polymer or a suitable copolymer, and a suitable dope are compounded by the well-known approach. for example, Wolfe ** -- a U.S. Pat. No. 4,533,693 specification (1985, 8, 6), Sybert's and others U.S. Pat. No. 4,772,678 specification (1988, 9, 22), the U.S. Pat. No. 4,847,350 specification (1989, 7, 11) of Harris, or Gregory ** -- it is indicated by the U.S. Pat. No. 5,089,591 specification (1992, 2, 18). When it summarizes, a suitable monomer reacts in the acid solution of dehydration nature by the non-oxidizing quality, and is made to react to it by the non-oxidizing atmosphere according to gradual or raising temperature with a fixed programming rate from about 120 degrees C of bases of high-speed churning and high shear conditions to 190 degrees C.

[0011] A dope is extruded from a spinneret, is extended in space, and is formed in a filament. The suitable manufacturing method is indicated by the bibliography and the U.S. Pat. No. 5,034,250 specification which were described previously. The dope which came out of the spinneret goes into the space between a spinneret and a washing bus. Although this space is generally called the air gap, it is not necessary to be air. This space needs to remove a solvent, or needs to be filled with the dope and the solvent which does not react, for example, air, nitrogen, an argon, helium, a carbon dioxide, etc. are mentioned.

[0012] The filament behind spinning is washed in order to avoid too much extension, and some solvents are removed. And it is washed further, and is suitably neutralized by alkali, such as a sodium hydroxide, and almost all solvents are removed. Washing

here is being compatibility to the acid solvent which is dissolving the polybenzazole polymer, contacting fiber or a filament into the liquid which does not serve as a solvent to a polybenzazole polymer, and removing an acid solvent from a dope. There is mixture of water, water, and an acid solvent as a suitable penetrant remover object. A filament is desirable and 8000 ppm or less of residual concentration are washed by 5000 ppm or less still more preferably. Then, as for a filament, desiccation, heat treatment, rolling up, etc. are performed if needed. Desiccation here is a process which decreases the moisture content contained in a filament or fiber. Polybenzazole fiber is applicable to a rope, a cable, a fiber reinforced composite material, or incised-wound-proof garments.

[0013]

[Embodiment of the Invention] It is not limited especially as the approach, i.e., a method of making polybenzazole contain said illuminant-proof, of obtaining this invention constituent, but can be made to contain in front of the polymerization phase of polybenzazole, the washing phase of a dope, and a desiccation process, or in a post-processing phase. As the approach of grant of the illuminant-proof in the polymerization phase of polybenzazole, in case a raw material is prepared, the approach of teaching an illuminant-proof to coincidence, and gradual or the approach of adding an illuminant-proof at the time of the arbitration to which raise temperature and it is made to react with a fixed programming rate and the approach of adding an illuminant-proof at the time of polymerization reaction termination are desirable. The approach that polybenzazole dissolves an illuminant-proof in water or an organic solvent, and is immersed in a dope, a filament, multifilament, or a film as the approach of grant of the washing phase of a dope where porous structure is taken, or the illuminant-proof in front of a desiccation process is desirable. As the approach of grant in the post-processing phase used as upright structure It dissolves in the organic solvent which dissolves an illuminant-proof insoluble in water with water. Multifilament, It is immersed, carry out backwashing by water of a staple, the fabric, etc. to behind, and only a solvent is removed. How to deposit an illuminant-proof inside the kink band formed in response to the front face and the damage, The method of dissolving the illuminant-proof dissolved with alkali in an alkali water solution, and being immersed, and water or weak acid (for example, acetic acid) washing multifilament, a staple, a fabric, and a film behind, and depositing an illuminant-proof on the interior of a kink band and a front face is desirable.

[0014] According to this invention, oxidation degradation when a polybenzazole constituent is exposed to sunlight is improved as compared with the constituent

which does not give these compounds. The fall of hauling strength is considered that photooxidation degradation of a polymer is the cause. If the damage of fiber is possible, it closes the oxidation degradation reaction by light, in order to make transparency of the oxygen inside fiber easy. This invention is not restrained by this consideration although it is thought that the compound given to fiber by this invention blocks transparency of the light inside fiber (for example, ultraviolet absorption operation), or is serving to change oxygen and the BENZAZORU ion radical as a reversible electronic conductor into the stable neutral matter.

[0015]

[Example] Although an example is used for below and this invention is concretely explained to it, of course, it is also possible to add and carry out modification suitably [this invention / in the range which does not receive a limit according to the following example and may suit the main point of the account of order] from the first, and each of them is contained in the technical range of this invention. In addition, each characteristic value in an example was measured by the following approaches.

[0016] (1) An optical exposure test : the film was fixed to the metal frame and it set in equipment, and the quartz was used for the inside filter lens, BOROSHIRIKETO and Type S were used [the water-cooled xenon arc type weather meter (atlas company make, formal Ci35A) was used,] for the outside filter lens, and continuous irradiation was performed at humidity:50%±5% for 20 hours in irradiance:0.35 W/m² (at 340nm), black panel temperature:60 degree C±3 degree C, and a chamber.

[0017] (2) Infrared absorption spectrum : after performing a xenon light exposure to the above-mentioned film-like polybenzazole, the surface infrared absorption spectrum was measured by the micro ATR method. The absorption intensity of 1680cm⁻¹ which newly appears after a xenon light exposure in the absorption intensity of 1620cm⁻¹ common before and after a xenon light exposure was standardized.

[0018] (3) Tensile strength retention : twisting processing (twist multiplier 6.0) was carried out 140 times to multifilament 1m of polybenzazole, and after carrying out gas conditioning, according to JIS-L1013, it measured with the tensilon testing machine (the product made from A&D, form RTM 250). Using the 100kg load cell, it is a part for 20cm/of grip spacing, and grip spacing of 20cm and a hauling rate were measured repeatedly 10 times, and calculated the average. And the tensile strength retention to the tensile strength of the spun yarn of the blank which does not carry out illuminant-proof processing and has not carried out optical exposure processing estimated.

[0019] The polymerization of the mixture and the terephthalic acid of manufacturing method diamino resorcinol and 2 hydrochloride of an example of reference 1 polybenzazole film, diaminobenzene dithiol or diamino resorcinol and 2 hydrochloride, and diaminobenzene dithiol was carried out in polyphosphoric acid, and the phosphoric-acid solution (a PBO dope or PBT dope) of polybenzazole was prepared. It is Haake in this dope 100g and 0.3g of illuminants-proof. Rheocord It agitated for 20 minutes at 200 degrees C among nitrogen-gas-atmosphere mind 90. It is the obtained dope at 200 degrees C 150 kgf/cm² It pressurized for 15 seconds and polybenzazole was made into the shape of a film. This was washed with water and reduced pressure drying was carried out after removing a solvent for 24 hours.

[0020] It extruded during the 1st washing bath arranged so that a filament may be completed from a nozzle with a 160-micron aperture and 340 holes at the spinning temperature of 150 degrees C in a suitable location and it may be made multifilament using the polybenzazole dope prepared in the example 1 of manufacturing method reference of example of reference 2 polybenzazole fiber, and the fiber whose diameters of a filament are 11.5 microns and 1.5 deniers was obtained. In addition, the quenching chamber was installed in the air gap between a spinning nozzle and the 1st washing bath so that a filament might be extended at more uniform temperature. Air gap length could be 30cm. The filament was spun in 60-degree C air. The take-up-machine rate was considered as a part for 200m/, and spinning draw magnification was set to 30. It rinsed until the residual phosphoric-acid concentration in polybenzazole fiber was set to 5000 ppm or less.

[0021] 0.3g of copper(I) chlorides was mixed to example 1PBO dope 100g as the example 1 of reference, it pressurized under heating and was made the shape of a film, and after rinsing, reduced pressure drying was carried out and the PBO film was obtained. The ratio (1680cm⁻¹/1620cm⁻¹) of the infrared absorption spectrum after 20-hour xenon light exposure of the obtained PBO film is shown in Table 1.

[0022] Copper iodide (I)0.3g was mixed to example 2PBO dope 100g as the example 1 of reference, it pressurized under heating and was made the shape of a film, and after rinsing, reduced pressure drying was carried out and the PBO film was obtained. The ratio (1680cm⁻¹/1620cm⁻¹) of the infrared absorption spectrum after 20-hour xenon light exposure of the obtained PBO film is shown in Table 1.

[0023] example 3PBO dope 100g — SHUU-izing — (Copper I) 0.3g was mixed as the example 1 of reference, it pressurized under heating and was made the shape of a film, and after rinsing, reduced pressure drying was carried out and the PBO film was obtained. The ratio (1680cm⁻¹/1620cm⁻¹) of the infrared absorption spectrum after

20-hour xenon light exposure of the obtained PBO film is shown in Table 1.

[0024] example 4PBO dope 100g -- thiocyanogen-izing -- (Copper I) 0.3g was mixed as the example 1 of reference, it pressurized under heating and was made the shape of a film, and after rinsing, reduced pressure drying was carried out and the PBO film was obtained. The ratio ($1680\text{cm}^{-1}/1620\text{cm}^{-1}$) of the infrared absorption spectrum after 20-hour xenon light exposure of the obtained PBO film is shown in Table 1.

[0025] Copper-phthalocyanine-blue 0.3g was mixed to example 5PBO dope 100g as the example 1 of reference, it pressurized under heating and was made the shape of a film, and after rinsing, reduced pressure drying was carried out and the PBO film was obtained. The ratio ($1680\text{cm}^{-1}/1620\text{cm}^{-1}$) of the infrared absorption spectrum after 20-hour xenon light exposure of the obtained PBO film is shown in Table 1.

[0026] 0.3g of copper(I) chlorides was mixed to example 6PBT dope 100g as the example 1 of reference, it pressurized under heating and was made the shape of a film, and after rinsing, reduced pressure drying was carried out and the PBT film was obtained. The ratio ($1680\text{cm}^{-1}/1620\text{cm}^{-1}$) of the infrared absorption spectrum after 20-hour xenon light exposure of the obtained PBT film is shown in Table 1.

[0027] Copper iodide (I) 0.3g was mixed to example 7PBT dope 100g as the example 1 of reference, it pressurized under heating and was made the shape of a film, and after rinsing, reduced pressure drying was carried out and the PBT film was obtained. The ratio ($1680\text{cm}^{-1}/1620\text{cm}^{-1}$) of the infrared absorption spectrum after 20-hour xenon light exposure of the obtained PBT film is shown in Table 1.

[0028] 0.3g of copper(I) chlorides was mixed to random copolymerization dope 100g of PBT as example 8PBO as reference 1, it pressurized under heating and was made the shape of a film, and after rinsing, reduced pressure drying was carried out and the copolymer film was obtained. The ratio ($1680\text{cm}^{-1}/1620\text{cm}^{-1}$) of the infrared absorption spectrum after 20-hour xenon light exposure of the obtained copolymer film is shown in Table 1.

[0029] It is Haake about example of comparison 1PBO dope 100g. Rheocord After carrying out heating churning at 200 degrees C in 90, it pressurized under heating and was made the shape of a film, and after rinsing, reduced pressure drying was carried out and the PBO film was obtained. The ratio ($1680\text{cm}^{-1}/1620\text{cm}^{-1}$) of the infrared absorption spectrum after 20-hour xenon light exposure of the obtained PBO film is shown in Table 1.

[0030] Tetrakis [3-(3, 5-G tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionyl oxymethyl] methane 0.3g was mixed to example of comparison 2PBO dope 100g as the example 1 of reference, it pressurized under heating and was made the shape of a film, and after

rinsing, reduced pressure drying was carried out and the PBO film was obtained. The ratio (1680cm⁻¹/1620cm⁻¹) of the infrared absorption spectrum after 20-hour xenon light exposure of the obtained PBO film is shown in Table 1.

[0031]

[Table 1]

	耐光剤	I R比率
実施例 1	塩化銅 (I)	0.49
実施例 2	ヨウ化銅 (I)	0.55
実施例 3	シュウ化銅 (I)	0.47
実施例 4	チオシアン化銅 (I)	0.50
実施例 5	フタロシアニンブルー	0.59
実施例 6	塩化銅 (I)	0.43
実施例 7	ヨウ化銅 (I)	0.45
実施例 8	塩化銅 (I)	0.45
比較例 1	なし	0.66
比較例 2	テトラキス [3-(3,5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]エタン	0.66

[0032] Like the example 2 of example 9 reference, 30g of copper(I) chlorides was added to PBO dope 10kg, and it agitated for 20 minutes at 200 degrees C under the nitrogen air current. Spinning and rinsing processing were carried out for this, the non-dried multifilament of PBO was obtained, the vacuum drying of this filament was carried out at 90 degrees C for 24 hours, and PBO multifilament was obtained. The tensile strength retention after 20-hour light exposure of the obtained PBO multifilament is shown in Table 2.

[0033] Like the example 2 of example 10 reference, copper iodide (I)30g was added to PBO dope 10kg, and it agitated for 20 minutes at 200 degrees C under the nitrogen air current. Spinning and rinsing processing were carried out for this, the non-dried multifilament of PBO was obtained, the vacuum drying of this filament was carried out at 90 degrees C for 24 hours, and PBO multifilament was obtained. The tensile strength retention after 20-hour light exposure of the obtained PBO multifilament is shown in Table 2.

[0034] the example 2 of example 11 reference -- the same -- carrying out -- PBO

dope 10kg -- SHUU-izing -- (Copper I) 30g was added and it agitated for 20 minutes at 200 degrees C under the nitrogen air current. Spinning and rinsing processing were carried out for this, the non-dried multifilament of PBO was obtained, the vacuum drying of this filament was carried out at 90 degrees C for 24 hours, and PBO multifilament was obtained. The tensile strength retention after 20-hour light exposure of the obtained PBO multifilament is shown in Table 2.

[0035] the example 2 of example 12 reference -- the same -- carrying out -- PBO dope 10kg -- thiocyanogen-izing -- (Copper I) 30g was added and it agitated for 20 minutes at 200 degrees C under the nitrogen air current. Spinning and rinsing processing were carried out for this, the non-dried multifilament of PBO was obtained, the vacuum drying of this filament was carried out at 90 degrees C for 24 hours, and PBO multifilament was obtained. The tensile strength retention after 20-hour light exposure of the obtained PBO multifilament is shown in Table 2.

[0036] Like the example 2 of example 13 reference, copper-phthalocyanine-blue 30g was added to PBO dope 10kg, and it agitated for 20 minutes at 200 degrees C under the nitrogen air current. Spinning and rinsing processing were carried out for this, the non-dried multifilament of PBO was obtained, the vacuum drying of this filament was carried out at 90 degrees C for 24 hours, and PBO multifilament was obtained. The tensile strength retention after 20-hour light exposure of the obtained PBO multifilament is shown in Table 2.

[0037] Like the example 2 of example 14 reference, copper iodide (I)30g was added to PBT dope 10kg, and it agitated for 20 minutes at 200 degrees C under the nitrogen air current. Spinning and rinsing processing were carried out for this, the non-dried multifilament of PBT was obtained, the vacuum drying of this filament was carried out at 90 degrees C for 24 hours, and PBT multifilament was obtained. The tensile strength retention after 20-hour light exposure of the obtained PBT multifilament is shown in Table 2.

[0038] PBO dope 10kg was agitated for 20 minutes at 200 degrees C under the nitrogen air current like the example 2 of example of comparison 3 reference. Spinning and rinsing processing were carried out for this, the non-dried multifilament of PBO was obtained, the vacuum drying of this filament was carried out at 90 degrees C for 24 hours, and PBO multifilament was obtained. The tensile strength retention after 20-hour light exposure of the obtained PBO multifilament is shown in Table 2.

[0039] Like the example 2 of example of comparison 4 reference, tetrakis [3-(3, 5-G tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionyl oxymethyl] methane 30g was added to PBO dope 10kg, and it agitated for 20 minutes at 200 degrees C under the nitrogen air

current. Spinning and rinsing processing are carried out for this, the non-dried multifilament of PBO is obtained, the vacuum drying of this filament is carried out at 90 degrees C for 24 hours, and it is PBO multifilament ****. The tensile strength retention after 20-hour light exposure of the obtained PBO multifilament is shown in Table 2.

[0040]

[Table 2]

	耐光剤	引っ張り強度 保持率 (%)
実施例 9	塩化銅 (I)	5 5
実施例 1 0	ヨウ化銅 (I)	5 8
実施例 1 1	シュウ化銅 (I)	5 0
実施例 1 2	チオシアン化銅 (I)	4 5
実施例 1 3	フタロシアニンブルー	3 7
実施例 1 4	ヨウ化銅 (I)	6 0
比較例 3	なし	1 9
比較例 4	テトラキス [3-(3,5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンイル]メタン	2 0

[0041] a table -- one -- two -- being clear -- as -- this invention -- it is -- univalent -- a copper compound -- giving -- having had -- PBO -- completely -- -proof -- an illuminant -- there is nothing -- PBO -- being general-purpose -- -proof -- an illuminant -- it is -- tetrakis -- [-- three - (3, 5-G tert-butyl-4-hydroxyphenyl) -- a propionyl -- oxymethyl --] -- methane -- having given -- a system -- oxidation -- controlling -- having -- tensile strength -- improving -- having -- **** -- things -- understanding .

[0042]

[Effect of the Invention] Since there is little oxidation even after the constituent, the fiber, and the film which consist of this configuration above are exposed to sunlight for a long time, they are contributing [can expand the field of the invention by leaps and bounds, and]-to the industrial world size.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-228820

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月24日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 8 L 79/04		C 0 8 L 79/04
C 0 8 J 5/18	C E Z	C 0 8 J 5/18 C E Z
C 0 8 K 3/10		C 0 8 K 3/10
D 0 1 F 6/74		D 0 1 F 6/74 Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平10-37582	(71) 出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22) 出願日	平成10年(1998) 2月19日	(72) 発明者	阿部 幸浩 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	久保田 冬彦 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 ポリベンザゾール組成物、繊維およびフィルム

(57) 【要約】

【課題】 太陽光暴露時の酸化劣化の少ないポリベンザゾールを得ること。

【解決手段】 ポリベンザゾールに、金属銅および／または銅化合物が含有されていることを特徴とするポリベンザゾール組成物、繊維およびフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリベンザゾールに、金属銅および／または銅化合物が含有されていることを特徴とするポリベンザゾール組成物。

【請求項2】金属銅および／または銅化合物がポリベンザゾールに対して、金属銅または銅イオンとして0.01～10重量%含有されている請求項1記載のポリベンザゾール組成物。

【請求項3】請求項1記載のポリベンザゾール組成物から得られるポリベンザゾール繊維。

【請求項4】請求項1記載のポリベンザゾール組成物から得られるポリベンザゾールフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリベンザゾールに対して優れた耐光性や耐熱性を与える耐光剤、及び該耐光剤をポリベンザゾールに含有させてなる耐光性ポリベンザゾール組成物、及び該ポリベンザゾール組成物から得られる繊維、フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】最近、高耐熱、高強度繊維としてポリベンゾオキサゾール、ポリベンズイミダゾールまたはポリベンゾチアゾールのポリマー（以下ポリベンザゾールという）からなる繊維が知られており、それらは例えば、ポリマー溶液を紡糸口金から押し出し、エアギャップにおいてドープフィラメントを引き伸ばし、場合によってはさらに延伸した後に水で洗浄し、その後乾燥することによって得る方法が採用されている。

【0003】通常、物理的なダメージを受けていない繊維は太陽光に暴露されても重大な引っ張り強度の低下は生じないが、物理的なダメージを受けたポリベンザゾール繊維は、酸素または太陽光に暴露されると、その引っ張り強度が低下する傾向がある。物理的なダメージには、例えば製織、製編工程などにおける繊維の折れ曲がりまたは剪断力を受けた場合に生じるキンクバンドと呼ばれるものがある。キンクバンドは、顕微鏡下200倍の倍率で黒い縞として観察することができる。繊維を製織、製編工程を経て各種の製品に加工する場合において、ダメージを避けることは非常に困難である。フィルムではひび割れが生じ易くなる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、ダメージを受けた場合でも太陽光暴露による強度低下が小さいポリベンザゾール繊維が望まれており、本発明はこの強度低下が小さいポリベンザゾールを得るため、太陽光暴露時の酸化劣化の少ないポリベンザゾールを得ることを課題とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意研究した結果、遂に本発明を完成

するに至った。すなわち本発明は、ポリベンザゾールに、金属銅（以下銅という）および／または銅化合物が含有されていることを特徴とするポリベンザゾール組成物及び該組成物から得られる繊維およびフィルムである。

【0006】本発明において配合される銅または銅化合物の具体例としては、銅、塩化銅（I）、ヨウ化銅（I）、シュウ化銅（I）、塩化銅（II）、ヨウ化銅（II）、シュウ化銅（II）、チオシアン化銅（II）、酢酸銅（II）、ビス（アセチルアセトナト）銅（II）、塩化アンモニウム銅（II）、炭酸銅（II）、クエン酸銅（II）、シクロヘキシル酪酸銅、ニリン酸銅、フッ化銅（II）、ギ酸銅（II）、グルコン酸銅（II）、ナフテン酸銅（II）、オレイン酸銅（II）、しゅう酸銅（II）、フタル酸銅（II）、フタロシアニンプール等が挙げられる。特に好ましくは1価の銅化合物が用いられる。また、これらの銅化合物の1つまたは2つ以上の化合物との併用もあり得る。前記銅または銅化合物のポリベンザゾールに対する含有量は、銅または銅イオンとして0.01～10重量%、好ましくは0.05～5重量%、特に0.1～3重量%が望ましい。勿論本発明技術内容はこれらに限定されるものではない。

【0007】本発明におけるポリベンザゾールとは、ポリベンゾオキサゾール（以下PBOという）、ポリベンゾチアゾール（以下PBTという）またはポリベンズイミダゾール（以下PBIという）から選ばれる一種以上のポリマーをいう。本発明においては、PBOは芳香族基に結合されたオキサゾール環を含むポリマーをいい、その芳香族基は必ずしもベンゼン環である必要はない。さらにPBOは、ポリ（フェニレンベンゾビスオキサゾール）や芳香族基に結合された複数のオキサゾール環の単位からなるポリマーが広く含まれる。同様の考え方は、PBTやPBIにも適用される。また、PBO、PBT及び、またはPBIの混合物、PBO、PBT及びPBIのブロックもしくはランダムコポリマー等のような二つまたはそれ以上のポリベンザゾールポリマーの混合物、コポリマー、ブロックポリマーも含まれる。好ましくは、ポリベンザゾールは、ライオトロピック液晶ポリマーであり（鉱酸中、特定濃度で液晶を形成する）、本発明においてはポリベンゾオキサゾールが好ましい。

【0008】ポリベンザゾールドープとは、ポリベンザゾールの酸溶媒溶液であり、ポリマーを酸溶媒中で重合することにより容易に調製することができる。溶媒として好ましくは鉱酸であり、例えば硫酸、メタンスルホン酸、またはポリリン酸があるが、最も好ましくはポリリン酸である。ドープ中のポリマー濃度は、5～20%、好ましくは6～16%である。

【0009】ポリベンザゾール繊維は、ポリベンザゾールドープを紡糸口金から押し出して形成される。ポリベ

ンザゾールフィルムはポリベンザゾールドープを加圧成形後、一軸または二軸延伸して形成される。PBO、PBTまたはPBOとPBTのランダム、シーケンシャルもしくはブロックコポリマーは、例えば、Wolfeらの米国特許第4,533,693号(1985,8,6)、Eversの米国特許第4,359,567号(1982,11,16)、Tsaiらの米国特許第4,578,432号(1986,3,25)、11 Ency. Poly. Sci. & Eng. 「Polybenzothiazoles and Polybenzoxazoles」 601 (J. Wiley & Sons 1988) または W. W. Adamsらの「The Materials Science and Engineering of Rigid-Rod Polymers」 (Materials Research Society) 等に記載されている。ポリベンザゾールは、剛直鎖、準剛直鎖または屈曲性であると考えられる。

【0010】本発明において、好適なポリマーまたはコポリマーとドーブは公知の方法で合成される。例えばWolfeらの米国特許第4,533,693号明細書(1985,8,6)、Sybertらの米国特許第4,772,678号明細書(1988,9,22)、Harrisの米国特許第4,847,350号明細書(1989,7,11)またはGregoryらの米国特許第5,089,591号明細書(1992,2,18)に記載されている。要約すると、好適なモノマーは非酸化性で脱水性の酸溶液中、非酸化性雰囲気中で高速攪拌及び高剪断条件のもと約120℃から190℃までの段階的または一定昇温速度で温度を上げることによって反応させられる。

【0011】ドーブは紡糸口金から押し出し、空間で引き伸ばしてフィラメントに形成される。好適な製造法は先に述べた参考文献や米国特許第5,034,250号明細書に記載されている。紡糸口金を出たドーブは紡糸口金と洗浄バス間の空間に入る。この空間は一般にエアギャップと呼ばれているが、空気である必要はない。この空間は、溶媒を除去したり、ドーブと反応しない溶媒で満たされている必要があり、例えば空気、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素等が挙げられる。

【0012】紡糸後のフィラメントは、過度の延伸を避けるために洗浄され溶媒の一部が除去される。そして、更に洗浄され、適宜水酸化ナトリウム等のアルカリで中和され、ほとんどの溶媒は除去される。ここでいう洗浄とは、繊維またはフィラメントをポリベンザゾールポリマーを溶解している酸溶媒に対し相溶性であり、ポリベンザゾールポリマーに対して溶媒とならない液体に接触させ、ドーブから酸溶媒を除去することである。好適な洗浄液体としては、水や水と酸溶媒との混合物がある。フィラメントは、好ましくは残留濃度が8000ppm以下、更に好ましくは5000ppm以下に洗浄される。その後、フィラメントは、乾燥、熱処理、巻き取り等が必要に応じて行われる。ここでいう乾燥とは、フィラメントまたは繊維に含まれる水分量を減少させる工程のことである。ポリベンザゾール繊維はロープ、ケーブル、繊維強化複合材料または耐切削衣料等に应用可能である。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明組成物を得る方法として、つまり前記耐光剤をポリベンザゾールに含有させる方法としては特に限定されず、ポリベンザゾールの重合段階、ドーブの洗浄段階、乾燥工程前、または後加工段階で含有させることができる。ポリベンザゾールの重合段階での耐光剤の付与の方法としては、原料を仕込む際に同時に耐光剤を仕込む方法、段階的または一定昇温速度で温度を上げて反応させている任意の時点で耐光剤を添加する方法、また、重合反応終了時に耐光剤を添加する方法が好ましい。ポリベンザゾールがポーラスな構造をとっているドーブの洗浄段階または乾燥工程前での耐光剤の付与の方法としては、水または有機溶媒に耐光剤を溶解し、ドーブ、フィラメント、マルチフィラメントまたはフィルムを浸漬する方法が好ましい。剛直な構造となった後加工段階での付与の方法としては、水に不溶の耐光剤を水と相溶する有機溶媒に溶解し、マルチフィラメント、ステーブル、ファブリック等を浸漬し、後に水洗浄して溶媒だけを除去、表面及びダメージを受けて形成したキंकバンド内部に耐光剤を析出させる方法、アルカリで溶解する耐光剤をアルカリ水溶液に溶解し、マルチフィラメント、ステーブル、ファブリック、フィルムを浸漬し、後に水もしくは弱酸(例えば酢酸)で洗浄し、キंकバンド内部及び表面に耐光剤を析出させる方法が好ましい。

【0014】本発明によれば、ポリベンザゾール組成物が太陽光に暴露された場合の酸化劣化が、これらの化合物を付与しない組成物と比較して改善される。引っ張り強力の低下は、ポリマーの光酸化劣化が原因となっていると考えられる。繊維のダメージは、繊維内部への酸素の透過を容易にするため、光による酸化劣化反応を可能ならしめる。本発明で繊維に付与した化合物は、繊維内部への光の透過をブロックしたり(例えば、紫外線吸収作用)、可逆的電子伝導体としての酸素やベンザゾールイオンラジカルを安定な中性物質に変える働きをしていると考えられるが、本発明はこの考察に拘束されるものではない。

【0015】

【実施例】以下に実例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はもとより下記の実施例によって制限を受けるものではなく、前後記の主旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術範囲に含まれる。なお実施例における各特性値は、以下の方法によって測定した。

【0016】(1) 光暴露試験：水冷キセノンアーク式ウェザーメーター(アトラス社製、形式Ci35A)を使用し、金属フレームにフィルムを固定して装置にセットし、内側フィルターガラスに石英、外側フィルターガラスにボロシリケート、タイプSを使用し、放射照度：0.35W/m² (at 340nm)、ブラックパネ

ル温度：60℃±3℃、試験槽内湿度：50%±5%で20時間連続照射を行った。

【0017】(2) 赤外吸収スペクトル：上記のフィルム状ポリベンザゾールに対してキセノン光照射を行った後、顕微ATR法により表面の赤外吸収スペクトルを測定した。キセノン光照射前後に共通の1620cm⁻¹の吸収強度でキセノン光照射後に新たに現れる1680cm⁻¹の吸収強度を規格化した。

【0018】(3) 引っ張り強度保持率：ポリベンザゾールのマルチフィラメント1mに対して140回加撚処理(撚り係数6.0)し、調湿した後、JIS-L1013に準じてテンシロン試験機(A&D社製、型式RTM250)で測定した。100kgのロードセルを使用し、つかみ間隔20cm、引っ張り速度はつかみ間隔の20cm/分で、10回繰返し測定して平均値を求めた。そして、耐光剤処理をせず、光暴露処理をしていないブランクの紡績糸の引っ張り強度に対する引っ張り強度保持率で評価した。

【0019】参考例1

ポリベンザゾールフィルムの製造法

ジアミノレゾルシノール・2塩酸塩またはジアミノベンゼンジチオールまたはジアミノレゾルシノール・2塩酸塩およびジアミノベンゼンジチオールの混合物とテレフタル酸をポリリン酸中で重合して、ポリベンザゾールのリン酸溶液(PBOドープまたはPBTドープ)を調製した。このドープ100gと耐光剤0.3gをHaake Rheocord 90で窒素雰囲気中、200℃で20分間攪拌した。得られたドープを200℃で150kgf/cm²で15秒間加圧してポリベンザゾールをフィルム状にした。これを水で洗浄して溶媒を除去後、24時間減圧乾燥した。

【0020】参考例2

ポリベンザゾール繊維の製造法

参考例1において調製したポリベンザゾールドープを用いて、紡糸温度150℃で孔径160ミクロン、孔数340のノズルからフィラメントを適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に押し出し、フィラメント径が11.5ミクロン、1.5デニールの繊維を得た。なお紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。エアギャップ長は30cmとした。60℃の空气中にフィラメントを紡出した。テークアップ速度を200m/分とし、紡糸延伸倍率を30とした。ポリベンザゾール繊維中の残留リン酸濃度が5000ppm以下になるまで水洗した。

【0021】実施例1

PBOドープ100gに塩化銅(I)0.3gを参考例1の通り混合し、加熱下で加圧してフィルム状にし、水洗後、減圧乾燥してPBOフィルムを得た。得られたP

BOフィルムの20時間キセノン光暴露後の赤外吸収スペクトルの比率(1680cm⁻¹/1620cm⁻¹)を表1に示す。

【0022】実施例2

PBOドープ100gにヨウ化銅(I)0.3gを参考例1の通り混合し、加熱下で加圧してフィルム状にし、水洗後、減圧乾燥してPBOフィルムを得た。得られたPBOフィルムの20時間キセノン光暴露後の赤外吸収スペクトルの比率(1680cm⁻¹/1620cm⁻¹)を表1に示す。

【0023】実施例3

PBOドープ100gにシュウ化銅(I)0.3gを参考例1の通り混合し、加熱下で加圧してフィルム状にし、水洗後、減圧乾燥してPBOフィルムを得た。得られたPBOフィルムの20時間キセノン光暴露後の赤外吸収スペクトルの比率(1680cm⁻¹/1620cm⁻¹)を表1に示す。

【0024】実施例4

PBOドープ100gにチオシアン化銅(I)0.3gを参考例1の通り混合し、加熱下で加圧してフィルム状にし、水洗後、減圧乾燥してPBOフィルムを得た。得られたPBOフィルムの20時間キセノン光暴露後の赤外吸収スペクトルの比率(1680cm⁻¹/1620cm⁻¹)を表1に示す。

【0025】実施例5

PBOドープ100gにフタロシアニンブルー0.3gを参考例1の通り混合し、加熱下で加圧してフィルム状にし、水洗後、減圧乾燥してPBOフィルムを得た。得られたPBOフィルムの20時間キセノン光暴露後の赤外吸収スペクトルの比率(1680cm⁻¹/1620cm⁻¹)を表1に示す。

【0026】実施例6

PBTドープ100gに塩化銅(I)0.3gを参考例1の通り混合し、加熱下で加圧してフィルム状にし、水洗後、減圧乾燥してPBTフィルムを得た。得られたPBTフィルムの20時間キセノン光暴露後の赤外吸収スペクトルの比率(1680cm⁻¹/1620cm⁻¹)を表1に示す。

【0027】実施例7

PBTドープ100gにヨウ化銅(I)0.3gを参考例1の通り混合し、加熱下で加圧してフィルム状にし、水洗後、減圧乾燥してPBTフィルムを得た。得られたPBTフィルムの20時間キセノン光暴露後の赤外吸収スペクトルの比率(1680cm⁻¹/1620cm⁻¹)を表1に示す。

【0028】実施例8

PBOとPBTのランダム共重合ドープ100gに塩化銅(I)0.3gを参考1の通り混合し、加熱下で加圧してフィルム状にし、水洗後、減圧乾燥して、共重合体フィルムを得た。得られた共重合体フィルムの20時間

キセノン光暴露後の赤外吸収スペクトルの比率 (1680 cm^{-1} / 1620 cm^{-1}) を表 1 に示す。

【0029】比較例 1

PBO ドープ 100 g を Haake Rheocord 90 中で 200℃ で加熱攪拌した後、加熱下で加圧してフィルム状にし、水洗後、減圧乾燥して PBO フィルムを得た。得られた PBO フィルムの 20 時間キセノン光暴露後の赤外吸収スペクトルの比率 (1680 cm^{-1} / 1620 cm^{-1}) を表 1 に示す。

【0030】比較例 2

PBO ドープ 100 g にテトラキス [3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシメチル] メタン 0.3 g を参考例 1 の通り混合し、加熱下で加圧してフィルム状にし、水洗後、減圧乾燥して、PBO フィルムを得た。得られた PBO フィルムの 20 時間キセノン光暴露後の赤外吸収スペクトルの比率 (1680 cm^{-1} / 1620 cm^{-1}) を表 1 に示す。

【0031】

【表 1】

	耐光剤	IR 比率
実施例 1	塩化銅 (I)	0.49
実施例 2	ヨウ化銅 (I)	0.55
実施例 3	シュウ化銅 (I)	0.47
実施例 4	チオシアン化銅 (I)	0.50
実施例 5	フタロシアニンブルー	0.59
実施例 6	塩化銅 (I)	0.43
実施例 7	ヨウ化銅 (I)	0.45
実施例 8	塩化銅 (I)	0.45
比較例 1	なし	0.66
比較例 2	テトラキス [3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシメチル] メタン	0.66

【0032】実施例 9

参考例 2 と同様にして、PBO ドープ 10 kg に塩化銅 (I) 30 g を添加し、窒素気流下 200℃ で 20 分間攪拌した。これを紡糸、水洗処理をして、PBO の未乾燥マルチフィラメントを得、このフィラメントを 90℃ で 24 時間真空乾燥して PBO マルチフィラメントを得た。得られた PBO マルチフィラメントの 20 時間光暴露後の引っ張り強度保持率を表 2 に示す。

【0033】実施例 10

参考例 2 と同様にして、PBO ドープ 10 kg にヨウ化銅 (I) 30 g を添加し、窒素気流下 200℃ で 20 分間攪拌した。これを紡糸、水洗処理をして、PBO の未

乾燥マルチフィラメントを得、このフィラメントを 90℃ で 24 時間真空乾燥して PBO マルチフィラメントを得た。得られた PBO マルチフィラメントの 20 時間光暴露後の引っ張り強度保持率を表 2 に示す。

【0034】実施例 11

参考例 2 と同様にして、PBO ドープ 10 kg にシュウ化銅 (I) 30 g を添加し、窒素気流下 200℃ で 20 分間攪拌した。これを紡糸、水洗処理をして、PBO の未乾燥マルチフィラメントを得、このフィラメントを 90℃ で 24 時間真空乾燥して PBO マルチフィラメントを得た。得られた PBO マルチフィラメントの 20 時間光暴露後の引っ張り強度保持率を表 2 に示す。

【0035】実施例 12

参考例 2 と同様にして、PBO ドープ 10 kg にチオシアン化銅 (I) 30 g を添加し、窒素気流下 200℃ で 20 分間攪拌した。これを紡糸、水洗処理をして、PBO の未乾燥マルチフィラメントを得、このフィラメントを 90℃ で 24 時間真空乾燥して PBO マルチフィラメントを得た。得られた PBO マルチフィラメントの 20 時間光暴露後の引っ張り強度保持率を表 2 に示す。

【0036】実施例 13

参考例 2 と同様にして、PBO ドープ 10 kg にフタロシアニンブルー 30 g を添加し、窒素気流下 200℃ で 20 分間攪拌した。これを紡糸、水洗処理をして、PBO の未乾燥マルチフィラメントを得、このフィラメントを 90℃ で 24 時間真空乾燥して PBO マルチフィラメントを得た。得られた PBO マルチフィラメントの 20 時間光暴露後の引っ張り強度保持率を表 2 に示す。

【0037】実施例 14

参考例 2 と同様にして、PBT ドープ 10 kg にヨウ化銅 (I) 30 g を添加し、窒素気流下 200℃ で 20 分間攪拌した。これを紡糸、水洗処理をして、PBT の未乾燥マルチフィラメントを得、このフィラメントを 90℃ で 24 時間真空乾燥して PBT マルチフィラメントを得た。得られた PBT マルチフィラメントの 20 時間光暴露後の引っ張り強度保持率を表 2 に示す。

【0038】比較例 3

参考例 2 と同様にして、PBO ドープ 10 kg を窒素気流下 200℃ で 20 分間攪拌した。これを紡糸、水洗処理をして、PBO の未乾燥マルチフィラメントを得、このフィラメントを 90℃ で 24 時間真空乾燥して PBO マルチフィラメントを得た。得られた PBO マルチフィラメントの 20 時間光暴露後の引っ張り強度保持率を表 2 に示す。

【0039】比較例 4

参考例 2 と同様にして、PBO ドープ 10 kg にテトラキス [3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシメチル] メタン 30 g を添加し、窒素気流下 200℃ で 20 分間攪拌した。これを紡糸、水洗処理をして、PBO の未乾燥マル

チフィラメントを得、このフィラメントを 90℃で 24 時間真空乾燥して PBO マルチフィラメント得た。得られた PBO マルチフィラメントの 20 時間光暴露後の引

っぱり強度保持率を表 2 に示す。

【0040】

【表 2】

	耐光剤	引っ張り強度 保持率 (%)
実施例 9	塩化銅 (I)	55
実施例 10	ヨウ化銅 (I)	58
実施例 11	シュウ化銅 (I)	50
実施例 12	チオシアン化銅 (I)	45
実施例 13	フタロシアニンブルー	37
実施例 14	ヨウ化銅 (I)	60
比較例 3	なし	19
比較例 4	テトラキス [3-(3,5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシメチル] メタン	20

【0041】表 1、2 より明らかなように、本発明である 1 価の銅化合物が付与された PBO は、全く耐光剤の無い PBO や汎用の耐光剤であるテトラキス [3-

(3, 5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシメチル] メタンを付与した系よりも酸化が抑制され、引っ張り強度が改善されている

ことが判る。

【0042】

【発明の効果】以上かかる構成よりなる組成物、繊維およびフィルムは、長時間太陽光に晒された後も酸化が少ないため、その利用分野を飛躍的に拡大することができ、産業界に寄与すること大である。